

磁控溅射制备Nb掺杂IZO薄膜 光电学性能研究

曹明杰 赵明 庄大明 郭力 欧阳良琦 孙汝军 詹世璐

(先进成形制造教育部重点实验室 清华大学材料学院 北京 100084)

摘要 通过磁控溅射方法制备一种新型薄膜晶体管有源层材料Nb掺杂的氧化铟锌(IZO)非晶薄膜(a-INO)。运用XRD、光致发光、Hall测试等检测方法分析INO薄膜微观结构、缺陷状态以及电学性能。光致发光结果表明, INO相较于Ga掺杂的IZO (IGZO)具有更低的深能级缺陷密度。Hall效应测试结果表明, 通过调节溅射过程中氧气流量可有效控制INO薄膜载流子浓度, 使之适合于制备薄膜晶体管(TFT)器件。INO薄膜迁移率随载流子浓度的变化规律符合渗流传导模型, 载流子浓度较低时, 迁移率随载流子浓度增加而增加; 载流子浓度较高时, 迁移率下降, 光学数据的分析表明其带尾态宽度较大, 结构更无序。提高溅射基底温度可有效提高迁移率, 但对薄膜无序度的改善并不明显。

关键词 无机非金属材料, Nb掺杂IZO, INO, 光致发光, 迁移率, 磁控溅射

分类号 TB321, TN304, O484

文章编号 1005-3093(2016)09-0649-06

Optical and Electronic Properties of Nb Doped Indium-zinc Oxide Films Grown by Magnetron Sputtering

CAO Mingjie ZHAO Ming ZHUANG Daming* GUO Li OUYANG Liangqi
SUN Rujun ZHAN Shilu

(Key Lab for Advanced Materials Processing Technologies, Ministry of Education, China, School of Materials
Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Manuscript received December 12, 2015; in revised form April 7, 2016.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)62773925, E-mail: dmzhuang@tsinghua.edu.cn

ABSTRACT Niobium doped indium-zinc oxide (INO) film, as a new channel layer material for thin film transistors (TFTs), was deposited on glass by co-sputtering targets of IZO and Nb₂O₅. The optical and electronic properties of the films were investigated by means of XRD, photo luminescence (PL) and Hall effect measurements. The PL results indicate that the density of deep sub-gap states in INO films is lower than that of Ga doped IZO (IGZO). The Hall measurement results show that the carrier concentration of INO can be effectively controlled by the O₂ flow rates and thereby the carrier concentration of INO can meet the requirement for TFT application as a channel layer. The Hall mobility increases with the increasing carrier concentration, which can be well explained by the percolation model. Optical analysis of Urbach energy demonstrates that the poor mobility with high carrier concentration originates from the structural disorder due to overabundant oxygen vacancies. The films deposited on the substrate at 250°C exhibit higher mobility but more or less the same degree of structural disorder in comparison with that at 30°C.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, Nb doped IZO, INO, photo luminescence, mobility, sputtering

非晶氧化物半导体作为一种新型的薄膜晶体管 (Thin film transistor, TFT)有源层材料, 相比于传统的氢化非晶硅(a-Si: H)材料, 具有迁移率高、透过率高、均匀性好以及制备温度低等诸多优势, 引起了学

术界和产业界的广泛研究与关注, 被认为是下一代平板显示技术的关键材料^[1, 2]。而非晶氧化铟镓锌 (InGaZnO₄, IGZO)是其中性能最为优异并研究最为广泛的一种^[3-6], 从2004年Nomura等人^[7]首次报道制备出高性能IGZO-TFT器件以来, 已经围绕该材料展开近十年的研究。然而, 器件的可靠性与稳定性一直是IGZO-TFT面板在产业化进程中必须解决的

2015年12月12日收到初稿; 2016年4月7日收到修改稿。

本文联系人: 庄大明, 教授

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.697

问题,尤其是 TFT 器件在负栅压光照应力(Negative bias illumination stress, NBIS)下的稳定性。研究表明,通过对 TFT 器件进行结构改进、工艺优化、界面改性等措施,能够提高 IGZO-TFT 的 NBIS 稳定性^[8-10]。

同时,不少研究尝试将新的 Ga 替代元素掺入 IZO 薄膜中,从而提高 TFT 的稳定性,如 Hf、Ti、Mg、Eu、C、Ta 以及 Zr 等^[11-17]。这些元素的掺入能够与氧原子形成较强的结合,抑制氧空位的产生,降低载流子浓度,同时减少深能级缺陷。而这些与氧空位有关的深能级缺陷^[18],被认为是影响 NBIS 稳定性的关键因素^[19,20]。然而, Nb 作为一种具有较大离子场强,较高 Nb-O 键能的元素,理应具有类似作用,却鲜见其相关报道。因此,本文尝试通过磁控溅射的方法制备 Nb 掺杂的 IZO(INZO)薄膜,考察其深能级缺陷状态,并系统研究制备工艺对 INZO 电学性能的影响,深入探讨电子输运机制。

1 实验方法

采用双靶共溅射方法,中频磁控溅射 IZO 和 Nb₂O₅靶材,在钠钙玻璃基底上沉积 INZO 薄膜。其中,IZO 靶材成分为 In:Zn=2:1(原子分数),通过分别调控两个靶材的溅射电流,实现 Nb 元素不同的掺杂量。同时,溅射过程中基片架可在平行于靶面的方向往复运动,保证得到成分均匀的样品。本文中所有 INZO 样品 Nb 的掺入量控制在 10%(原子分数)左右,溅射本底真空为 2×10^{-3} Pa,溅射气压为 0.7 Pa。为考察溅射气体中氧气流量对 INZO 薄膜电学性能的影响,沉积时 Ar 流量控制在 38 sccm,氧气流量为 0~3.5 sccm,基底温度分别为 30℃ 和 250℃。所制备的薄膜样品厚度控制在 200 nm 左右。IGZO 薄膜的制备工艺为磁控溅射(靶材为 InGaZnO₄ 单一靶材),沉积时基底温度为 250℃。

采用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪分析薄膜晶体结构。利用 SCI Film Tek 3000NIR 型多功能薄膜测试仪测量薄膜透过率、反射率以及膜厚。采用 HL5500 PC 型霍尔效应测试仪测定薄膜的电阻率、载流子浓度和 Hall 迁移率。

2 结果与讨论

2.1 INZO 晶体结构表征

图 1 给出了基底温度为 30℃、溅射气氛为纯 Ar 条件下制备的 INZO 薄膜 XRD 图谱。图谱中并未观测到任何晶体衍射峰,只有典型的非晶漫射峰。结果表明该样品为非晶结构。一般情况下,基底温度的提高能够改善薄膜的结晶性,但其他所有样品(包

括不同氧气流量以及 250℃ 基底温度下溅射制备的 INZO 薄膜)均呈现相同的 XRD 图谱,表明在本实验条件下制备得到的 INZO 薄膜均为非晶结构,这与 IGZO 薄膜的情况类似。研究表明,IGZO 薄膜的结晶温度在 500℃ 以上^[21]。

2.2 INZO 光致发光

研究表明,非晶 IGZO 价带顶以上存在大量深能级缺陷^[22],也称亚带隙能态,这些缺陷的存在,将严重影响 IGZO 的光电性能。对于 IGZO-TFT 器件来说,IGZO 中的深能级缺陷更是其 NBIS 性能不稳定的根源。因此,为了研究 INZO 薄膜中深能级缺陷状态,对其进行了光致发光测试。图 2 展示了基底温度为 30℃ 和 250℃ 下沉积的 INZO 薄膜以及作为对比的 IGZO 薄膜的光致发光图谱,其中激发光源波长为 379 nm。图中可以明显观察到在 700 nm 附近存在较强的发光峰,该发光峰被认为与未电离的氧空位深能级缺陷有关^[23]。结果表明,在 IZO 薄

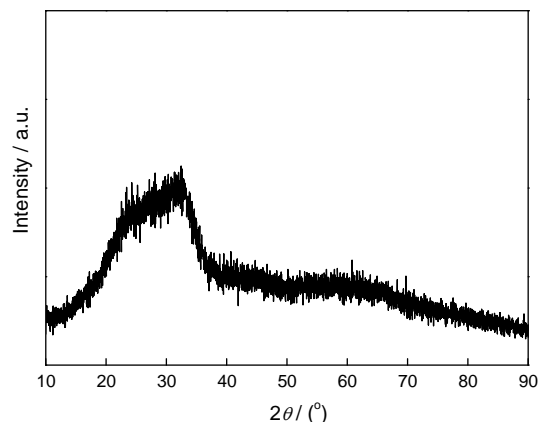


图 1 30℃ 基底温度、纯 Ar 气氛下溅射制备的 INZO 薄膜 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of INZO film deposited at 30°C in Ar atmosphere

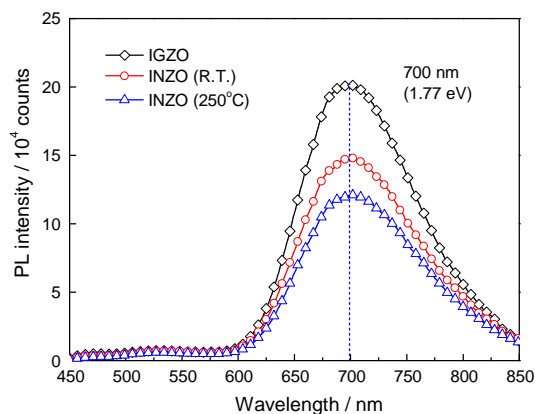


图 2 IGZO 薄膜与不同基底温度下制备的 INZO 薄膜光致发光发射图谱的比较

Fig.2 Photoluminescence (PL) emission spectra of IGZO film and INZO films deposited at 30°C and 250°C

膜中掺杂Nb形成INZO薄膜,相较于IGZO薄膜,具有更低的深能级缺陷密度。光致发光检测的结果证实Nb元素的掺杂能够有效降低薄膜内深能级缺陷。

2.3 INZO电学性能

TFT器件本质上是一种栅压控制元件,即通过栅极电压的调控,改变有源层与绝缘层界面附近聚集的载流子浓度,从而控制流经有源层的漏源电流大小。因此,作为有源层材料,其本身的电学性能至关重要,尤其是载流子浓度与迁移率。通过栅压作用聚集的载流子浓度大约在 10^{19} cm^{-3} 量级,因此有源层材料本身的载流子浓度应当远小于该数值。通过相关计算^[24],适合制备TFT器件的有源层薄膜电阻率应在 $10^2\sim 10^3\ \Omega\cdot\text{cm}$,载流子浓度应控制在 $10^{15}\sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 。

Hall测试结果表明,INZO薄膜呈现n型导电,载流子为电子。一般氧化物的n型导电源于作为施主的氧空位,而溅射氧化物靶材时,非金属元素氧的损失会导致薄膜中有大量的氧空位,从而表现出n型导电。图3显示出不同氧气流量下制备的INZO薄膜载流子浓度的变化。随着氧气流量增加,薄膜载流子浓度单调下降,表明增加氧气流量能有效减少氧空位,从而获得载流子浓度适宜($10^{15}\sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$)的INZO薄膜。因此,通过调控溅射过程中氧气流量,可制备得到载流子浓度适合制备TFT器件的INZO薄膜。

有源层材料的另一重要性能指标为载流子迁移率。高迁移率的有源层薄膜是获得高场效应迁移率TFT器件的关键。图4是INZO薄膜迁移率与载流子浓度的关系。结果表明,随着载流子浓度增加,迁移率呈现出两种不同的变化趋势。在低载流子浓度区域(I),迁移率随着载流子浓度增加而增加,这与IGZO的情况类似。Kamiya^[25]等提出了非晶IGZO

薄膜中电子输运机制—渗流模型。在IGZO迁移率边以上,存在着高斯分布的势垒起伏,形成载流子散射,当载流子浓度增加时,费米能级上升,有效势垒高度(费米能级与平均势垒之差)降低,迁移率提高,故迁移率与载流子浓度之间表现出正相关特性。在区域I中,INZO薄膜迁移率的变化规律与IGZO一致,表明上述模型同样适用于描述INZO薄膜中电子的输运。

然而,在高载流子浓度区域(II),随着载流子浓度进一步升高,迁移率反而下降,表明由费米能级变化引起的有效势垒改变不再是载流子散射的主要机制。在一般晶体半导体中,高载流子浓度($> 10^{20}\text{ cm}^{-3}$)情况下,电离杂质的散射作用将起主导作用。因此,可以推测,在区域II中,迁移率的下降有可能是由电离杂质散射增强引起。同时,考虑到迁移率数据落在区域II中的样品,恰好是纯Ar以及低氧气流量的气氛下沉积的,因此薄膜中必然存在大量氧空位,大量氧元素的缺失将导致薄膜中悬挂键等缺陷增加,以及局域化学键畸变增加,薄膜微观结构更无序,这种变化同样会使得迁移率边以上势垒高度的增加,从而加剧对载流子的散射,降低迁移率。

图4结果还表明,基底温度为 250°C 下制备的INZO薄膜,其迁移率远高于在 30°C 下制备的相同载流子浓度的INZO薄膜。虽然所有样品均为非晶结构,但基底温度的提高理应对薄膜的微观结构有所改善,从而降低势垒起伏,提高薄膜迁移率。

TFT器件在工作时,由于栅压作用有源层内载流子向有源层与绝缘层界面附近聚集,形成沟道层,载流子在沟道层内迁移形成电流,而沟道层载流子浓度一般为 $10^{19}\sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 。因此,具有高载流子浓度的INZO薄膜样品,其Hall迁移率更能反映TFT器件工作时场效应迁移率的实际情况。当载流子浓

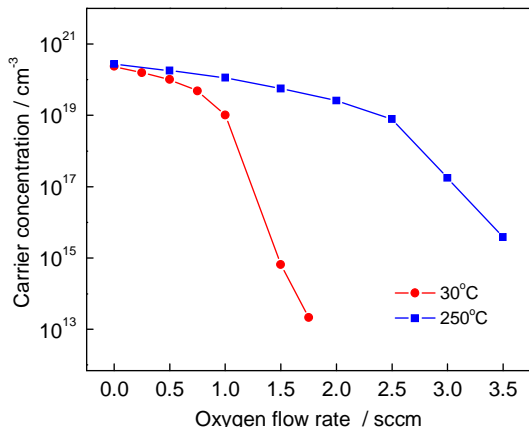


图3 不同氧气流量下制备的INZO薄膜载流子浓度
Fig.3 Carrier concentrations of INZO films deposited at various O_2 flow rates

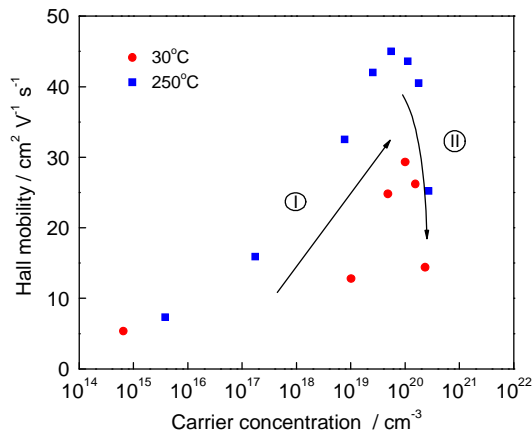


图4 INZO薄膜迁移率随载流子浓度的变化
Fig.4 Hall mobilities of INZO films as a function of carrier concentration

度较高时, 本文制备的 INZO 薄膜最高迁移率为 $45.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2.4 INZO 光学性能

为了进一步验证迁移率数据落在区域 II 中的样品的无序度增加, 以及提高基底温度对薄膜微观结构的改善, 对 INZO 薄膜的光学性能进行了测量。在光学吸收谱中, 非晶半导体往往对于光子能量小于禁带宽度的区域也存在一定吸收。一般认为, 这部分吸收主要来自电子在带尾态与能带之间的跃迁, 即电子从价带带尾态跃迁至导带底以及从价带顶跃迁至导带带尾态。而在吸收谱中的这一亚带隙吸收(subgap absorption)区域, 吸收系数与光子能量呈指数关系, 其斜率能够表征带尾态的宽度, 从而间接反映非晶半导体的无序程度。

图 5 为 INZO 薄膜(溅射气体为纯 Ar, 基底温度为 30°C)的光学测量结果, 其中图 5a 为紫外可见近红外分光光度计测量的 INZO 薄膜透过率 T 与反射

率 R 。运用公式 $\alpha = \ln [(1-R)/T]/d$ 可计算出 INZO 薄膜的吸收系数 α 。通过 Urbach 模型以及 Tauc 模型, 可进一步提取 Urbach 能量(Urbach energy) E_U 以及光学禁带宽度 E_g , 其中 E_U 反映了带尾态密度随能量指数分布的斜率, 即带尾态宽度。计算 $E_U^{[26]}$ 与 $E_g^{[27]}$ 的公式如下:

$$\alpha(h\nu) = A \exp(-h\nu/E_U) \tag{1}$$

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \tag{2}$$

其中, A, B, E_U 以及 E_g 为常数。图 5b 所示的是 INZO 薄膜吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 的关系以及通过 Urbach 模型和 Tauc 模型所拟合的曲线。图 5c 为计算的 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系图, 线性外推可得光学禁带宽度 E_g 。结果表明, 本文中所制备的 INZO 薄膜, 其光学禁带宽度在 $3.21 \sim 3.30 \text{ eV}$ 之间。

表 1 所列为不同氧气流量下制备的 INZO 薄膜的 E_U 值。结果表明, 样品 A 和 E 相较于其他样品, 具有更高的 E_U , 即在纯 Ar 以及较低氧气流量下制备的 INZO 薄膜相较于高氧气流量下制备的薄膜, 具有更宽的带尾态, 无序程度更大。并且随着氧气流量的增加, E_U 减小, 无序程度减小。此结果进一步证实了上述 2.3 小节中关于迁移率数据落在区域 II 中的样品迁移率较低原因的推测, 即迁移率降低在一定程度上源于较高的无序程度所导致的势垒增加, 并且增加氧气流量能够降低无序程度, 提高迁移率。然而, 表 1 的数据还表明基底温度的增加并未降低 INZO 薄膜的 E_U , 即提高基底温度并未改善薄膜的有序性, 从而降低势垒起伏, 提高迁移率。因此, 对于 250°C 下溅射沉积的 INZO 薄膜具有较高迁移率的原因有待进一步分析研究。

表 1 不同氧气流量下制备的 INZO 薄膜

Table 1 The estimated Urbach Energies of INZO films fabricated at various O_2 flow rates

Samples	Substrate temperature	O_2 flow rate/sccm	E_U/meV
A	Room temperature	0.25	203
B		0.50	160
C		1.00	156
D		2.00	164
E		0	270
F	250°C	1.00	173
G		2.00	176
H		3.00	167

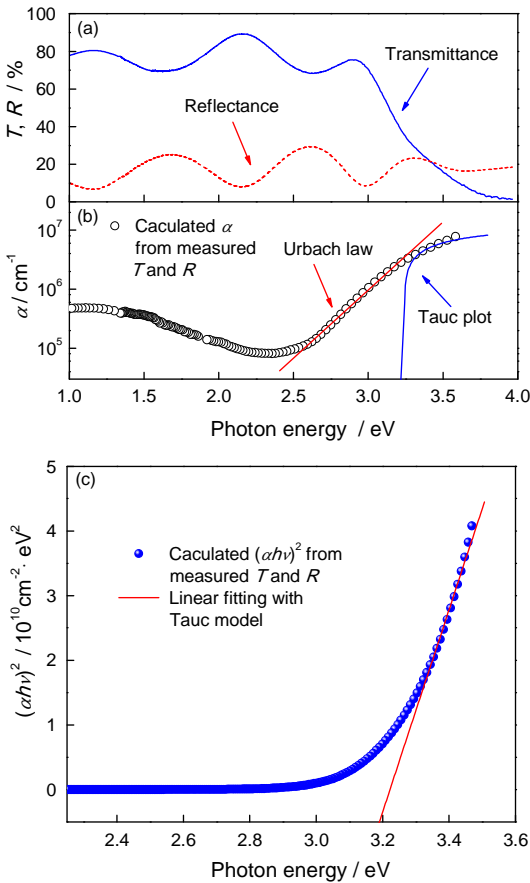


图 5 INZO 薄膜光学透过率与反射率(a)以及吸收系数图谱(b, c)

Fig.5 The results of the optical analysis of the INZO films: (a) experimental measured transmittance (T) and reflectance (R) spectra, (b) absorption spectra and fitted curves based on Urbach and Tauc models, (c) calculated values of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy ($h\nu$)

chinaXiv:202303.10689v1

3 结 论

通过共溅射 IZO 和 Nb_2O_5 靶材, 可制备得到电学性能符合 TFT 器件有源层的 Nb 掺杂 IZO 非晶薄膜 (a-INO)。光致发光检测证实 INZO 薄膜相较于 IGZO 薄膜, 其深能级缺陷更少。Hall 测试结果表明, 随着溅射气体中氧气流量的增加, INZO 薄膜载流子浓度逐渐下降, 因此在合适的氧气流量下, 可获得载流子浓度适合制备 TFT 的 INZO 薄膜 ($10^{15} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)。迁移率随载流子浓度变化呈现出两种相反的规律, 在低载流子浓度下, 随着载流子浓度增加, 费米能级上升, 有效势垒降低, 迁移率上升; 在高载流子浓度下, 大量的氧空位使得薄膜结构更无序, 增加了势垒高度, 降低迁移率。增加溅射时基底温度能有效提高 INZO 薄膜迁移率。

参 考 文 献

- 1 E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances, *Advanced Materials*, **24**(22), 2945(2012)
- 2 J. Kwon, D. Lee, K. Kim, Review paper: transparent amorphous oxide semiconductor thin film transistor, *Electronic Materials Letters*, **7**(1), 1(2011)
- 3 J. K. Jeong, J. H. Jeong, H. W. Yang, J. S. Park, Y. G. Mo, H. D. Kim, High performance thin film transistors with cosputtered amorphous indium gallium zinc oxide channel, *Applied Physics Letters*, **91**(35), 350511(2007)
- 4 P. Barquinha, L. Pereira, G. Goncalves, R. Martins, E. Fortunato, Toward high-performance amorphous GIZO TFTs, *Journal of the Electrochemical Society*, **156**(3), H161(2009)
- 5 Y. Kikuchi, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Device characteristics improvement of a-In-Ga-Zn-O TFTs by low-temperature annealing, *Thin Solid Films*, **518**(11), 3017 (2010)
- 6 H. H. Hsiao, Y. C. Chun, H. C. Chun, A flexible IGZO thin-film transistor with stacked TiO_2 -based dielectrics fabricated at room temperature, *IEEE Electron Device Letters*, **34**(6), 768(2013)
- 7 K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors, *Nature*, **432**(7016), 488(2004)
- 8 S. Hong, S. Lee, M. Mativenga, J. Jang, Reduction of negative bias and light instability of a-IGZO TFTs by dual-gate driving, *IEEE Electron Device Letters*, **35**(1), 93(2014)
- 9 B. Cho, J. Lee, H. Seo, H. Jeon, Electrical stability enhancement of the amorphous In-Ga-Zn-O thin film transistor by formation of Au nanoparticles on the back-channel surface, *Applied Physics Letters*, **102**(21), 210810(2013)
- 10 S. Kim, Y. W. Jeon, Y. Kim, D. Kong, H. K. Jung, M. Bae, J. Lee, B. D. Ahn, S. Y. Park, J. Park, J. Park, H. Kwon, D. M. Kim, D. H. Kim, Impact of oxygen flow rate on the instability under positive bias stresses in DC-sputtered amorphous InGaZnO thin-film transistors, *IEEE Electron Device Letters*, **33**(1), 62(2012)
- 11 E. Chong, K. C. Jo, S. Y. Lee, High stability of amorphous hafnium-indium-zinc-oxide thin film transistor, *Applied Physics Letters*, **96**(15), 152102(2010)
- 12 A. Liu, Q. Zhang, G. X. Liu, F. K. Shan, J. Q. Liu, W. J. Lee, B. C. Shin, J. S. Bae, Oxygen pressure dependence of Ti-doped In-Zn-O thin film transistors, *Journal of Electroceramics*, **33**(1-2), 31 (2014)
- 13 B. Y. Su, S. Y. Chu, Y. D. Juang, S. Y. Liu, Effects of Mg doping on the gate bias and thermal stability of solution-processed InGaZnO thin-film transistors, *Journal of Alloys and Compounds*, **580**, 10 (2013)
- 14 C. Ting, W. Li, C. Wang, H. Yong, Structural and electrical properties of the europium-doped indium zinc oxide thin film transistors, *Thin Solid Films*, **562**, 625(2014)
- 15 S. Parthiban, S. Kim, J. Kwon, Sputtered deposited carbon-indium-zinc oxide channel layers for use in thin-film transistors, *IEEE Electron Device Letters*, **35**(10), 1028(2014)
- 16 D. Son, D. Kim, S. Park, S. Sung, J. Kang, Effect of Ta addition of co-sputtered amorphous tantalum indium zinc oxide thin film transistors with bias stability, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **14**(11), 8163(2014)
- 17 W. S. Choi, H. Jo, M. S. Kwon, B. J. Jung, Control of electrical properties and gate bias stress stability in solution-processed a-IZO TFTs by Zr doping, *Current Applied Physics*, **14**(12), 1831 (2014)
- 18 H. K. Noh, K. J. Chang, B. Ryu, W. J. Lee, Electronic structure of oxygen-vacancy defects in amorphous In-Ga-Zn-O semiconductors, *Physical Review B*, **84**(52), 520511(2011)
- 19 H. Oh, S. M. Yoon, M. K. Ryu, C. S. Hwang, S. Yang, S. Park, Transition of dominant instability mechanism depending on negative gate bias under illumination in amorphous In-Ga-Zn-O thin film transistor, *Applied Physics Letters*, **98**(33), 335043(2011)
- 20 Y. S. Rim, W. Jeong, B. D. Ahn, H. J. Kim, Defect reduction in photon-accelerated negative bias instability of InGaZnO thin-film transistors by high-pressure water vapor annealing, *Applied Physics Letters*, **102**(35), 350314(2013)
- 21 K. Nomura, A. Takagi, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, Amorphous oxide semiconductors for high-performance flexible thin-film transistors, *Japanese Journal of Applied Physics*, **45**(5B), 4303(2006)
- 22 K. Nomura, T. Kamiya, E. Ikenaga, H. Yanagi, K. Kobayashi, H. Hosono, Depth analysis of subgap electronic states in amorphous oxide semiconductor, a-In-Ga-Zn-O, studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, **109**(7), 073726 (2011)
- 23 N. Yamaguchi, S. Taniguchi, T. Miyajima, M. Ikeda, Optical and electrical properties of amorphous InGaZnO, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **27**(3), 1746(2009)
- 24 C. R. Kagan, P. Andry, WANG Jun, LIAO Yanping, *Thin-Film Tran-*

- sistors* (Beijing, Publishing House of Electronics Industry, 2008) p. 190
(Kagan Cherie R., Andry Paul 编, 王 军, 廖燕平译, 薄膜晶体管 (TFT) 及其在平板显示中的应用 (北京, 电子工业出版社, 2008) p. 190)
- 25 T. Kamiya, K. Nomura, H. Hosono, Origin of definite Hall voltage and positive slope in mobility-donor density relation in disordered oxide semiconductors, *Applied Physics Letters*, **96**(21), 210312 (2010)
- 26 F. Urbach. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, *Physical Review*, **92**, 1324 (1953)
- 27 E. A. Davis, N. F. Mott, Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philosophical Magazine A*, **22**(179), 903 (1970)